

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
11 août 2005 (11.08.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/073127 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : **C01B 31/02**
(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/003383

(22) Date de dépôt international :
24 décembre 2004 (24.12.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
03 15 582 30 décembre 2003 (30.12.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, Rue Michel-Ange, F-75794 PARIS
CEDEX 16 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **PENICAUD, Alain** [FR/FR]; 20, Rue Renière, F-33000
BORDEAUX (FR). **POULIN, Philippe** [FR/FR]; 75,
Avenue M.Leclerc, F-33400 TALENCE (FR). **DERRE, Alain** [FR/FR]; Le Buc, F-33730 BALZAC (FR).

(74) Mandataires : **PEAUCELLE, Chantal** etc.; CABINET
ARMENGAUD AINE, 3, Avenue Bugeaud, F-75116
PARIS (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO,
SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR DISSOLVING CARBON NANOTUBES AND THE USE THEREOF

(54) Titre : PROCEDE DE DISSOLUTION DE NANOTUBES DE CARBONE ET SES APPLICATIONS

(57) Abstract: The invention relates to a method for dissolving carbon nanotubes consisting in reducing the nanotubes in such a way that the nanotubes which are negatively charged with positive counter-ions are obtainable. Said invention is used, in particular for preparing compounds or carbon nanotubes films.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet un procédé de dissolution de nanotubes de carbone, caractérisé en ce qu'il comprend la réduction de nanotubes, ce qui conduit à des nanotubes chargés négativement avec des contre-ions positifs. Application notamment à la préparation de composites ou de films de nanotubes de carbone.



WO 2005/073127 A2

"Procédé de dissolution de nanotubes de carbone et ses applications "

L'invention a pour objet un procédé de dissolution de nanotubes de carbone et ses applications, notamment pour la fabrication de composites et la purification de nanotubes.

5 L'obtention de nanotubes sous forme de solutions présente un grand intérêt pour leurs applications industrielles, en particulier pour leur mise en forme en vue d'une utilisation donnée. De telles solutions sont en effet facilement utilisables pour former des films de nanotubes ou pour élaborer, par imprégnation, des composites renfermant des
10 nanotubes. Elles ouvrent également la voie à la purification des nanotubes.

A l'heure actuelle, la dispersion de nanotubes de carbone est le plus généralement réalisée par addition de tensio-actifs ou de polymères dispersants, et exposition aux
15 ultrasons, ou par fonctionnalisation.

Ces méthodes présentent toutefois l'inconvénient, respectivement, d'endommager ou de dénaturer les nanotubes.

Dans la première méthode, les tensio-actifs sont difficilement désorbables de la surface des nanotubes, ce qui
20 empêche les contacts intertubes essentiels pour l'exploitation, en particulier, de leurs propriétés électroniques. Ces solutions doivent être en général soumises à des doses élevées d'ultrasons pour dissoudre les nanotubes, ce qui entraîne la coupure des nanotubes en morceaux plus
25 courts, et donc moins anisotropes, diminuant par la même une caractéristique fondamentale et spécifique des nanotubes de carbone. Il en résulte une altération des propriétés des nanotubes. Enfin, les systèmes obtenus sont métastables d'un point de vue thermodynamique et tendent à se ré-agréger dans
30 le temps.

La deuxième méthode conduit à la formation de groupements fonctionnels à la surface des nanotubes et à leurs extrémités, d'où une dénaturation qui, là encore, ne permet pas de tirer tout le profit des exceptionnelles propriétés mécaniques, électriques et optiques des nanotubes.

Les travaux des inventeurs ont porté sur la recherche d'un procédé permettant de dissoudre les nanotubes, sans utiliser de tensio-actifs ou de polymères dispersants et des ultrasons, et sans traitements acides. Il s'est ainsi avéré que ces buts pouvaient être atteints par réduction, par exemple chimique ou électrochimique, des échantillons de nanotubes.

L'invention a donc pour but de fournir un procédé de dissolution de nanotubes permettant de préserver leur intégrité et, par là, leurs propriétés.

Le procédé, selon l'invention, de dissolution de nanotubes de carbone est caractérisé en ce qu'il comprend la réduction de nanotubes, ce qui conduit à des nanotubes chargés négativement avec des contre-ions positifs.

Dans une disposition préférée, les contre-ions sont des cations d'éléments alcalins.

L'invention vise notamment un procédé de dissolution de nanotubes de carbone caractérisé en ce qu'il comprend l'addition, dans des conditions anaérobies, aux nanotubes, d'un sel de formule :

A^+B^-

dans laquelle

- A^+ représente un cation d'un ion alcalin, tel que le lithium ou le sodium, et

- B^- , un anion d'un composé polyaromatique, de manière à charger électriquement les nanotubes, l'anion du composé polyaromatique étant un réducteur pour ces nanotubes.

Le sel de nanotube est séparé du milieu par filtration et séché. Dans une deuxième étape, on ajoute un solvant polaire,

ce qui conduit à une phase avec les nanotubes dissous et à une phase non dissoute. On sépare alors les solutions de nanotubes, par exemple, par centrifugation du résidu solide.

On notera que cette mise en solution, qui multiplie, comme
5 souligné plus haut, les possibilités technologiques de préparation de dispositifs de nanotubes de carbone, n'amène aucune dénaturation des nanotubes.

En particulier, on observera qu'il suffit de mettre moins de nanotubes dans une matrice pour obtenir des propriétés
10 équivalentes ou supérieures (par ex. dans des films transparents) à celles obtenues avec les techniques actuelles, la longueur des nanotubes ayant été préservée.

De manière avantageuse, le composé polyaromatique est choisi parmi le naphthalène, la benzophénone, la fluorénone et
15 l'anthraquinone.

Des solvants organiques polaires appropriés pour la mise en œuvre de l'invention comprennent le sulfolane, le diméthylsulfoxyde, le diméthylformamide, la N-méthylpyrrolidone, ou du N-méthyl formamide.

20 Selon une disposition de l'invention, les nanotubes contiennent du bore en substitution de carbone.

Dans un mode de réalisation de l'invention, les nanotubes mis en œuvre sont monoparois.

Dans un autre mode de réalisation, les nanotubes sont
25 multiparois.

Selon les applications envisagées, les nanotubes mis en œuvre sont vides, ou bien renferment des molécules, par exemple, photosensibles ou des fullerènes, des sels tels que des halogénures d'alcalins, ou encore des éléments
30 métalliques.

Le procédé de dissolution de nanotubes de carbone peut comprendre en outre, selon l'invention, une étape de purification des nanotubes.

Il peut également comprendre une étape de fonctionnalisation de la surface ou des extrémités des nanotubes.

De manière avantageuse, les solutions obtenues selon l'invention sont utilisées pour imprégner des polymères, pour fabriquer des plastiques antistatiques ou du renfort mécanique, ou pour le blindage électromagnétique, ou encore sont déposées sur des supports pour former des films minces, éventuellement orientés, à propriétés électro-optiques.

A partir de ces solutions, il est possible de purifier les nanotubes (par exemple par cristallisation/précipitation, chromatographie, électrophorèse,...), d'obtenir des mésophases (cristal liquide) de nanotubes, des buckypapers et de manière générale d'effectuer des mises en forme conduisant à tout type de dispositif mettant à profit les propriétés mécaniques, électriques, optiques de grand intérêt des nanotubes de carbone..

En particulier, ces solutions donnent accès à des revêtements transparents et conducteurs, soit par mélange avec un polymère soluble dans des solvants organiques, soit par mélange avec un monomère et polymérisation subséquente.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention sont donnés dans les exemples qui suivent et en se référant à la figure unique, qui représente une image d'un extrait sec obtenu à partir d'une solution de nanotubes de carbone dans DMSO, prise par microscopie électronique à balayage.

Exemple 1 : synthèse d'un sel de lithium de nanotubes de carbone.

On opère sous atmosphère contrôlée (par exemple sous argon). Ce sel est obtenu par réaction d'une suspension de nanotubes de carbone dans du THF dans lequel est dissous un sel de naphthalène, Naph^-Li^+ (Naph = Naphthalène) en opérant selon un procédé modifié par rapport à P. Petit et al, Chemical

Physics Letters, 1999, 305, 370-374 et E. Jouguelet et al, Chemical Physics Letters, 2000, 318, 561-564.

En particulier, le sel Naph^-Li^+ a été préparé par réaction du naphthalène avec un excès de lithium dans le THF jusqu'à développement d'une couleur vert très sombre, proche du noir.

Cette solution de Naph^-Li^+ a été ensuite ajoutée à des nanotubes de carbone bruts obtenus par la méthode de l'arc électrique et laissée sous agitation pendant quelques heures. Les nanotubes ont alors été filtrés et rincés au THF jusqu'à la disparition de toute coloration de ce dernier au contact des nanotubes. On procède ensuite à un séchage sous vide à température ambiante.

A titre illustratif, on rapporte l'exemple de synthèse effectué à l'échelle du laboratoire : toutes les manipulations sont effectuées en boîte à gants sous atmosphère d'argon sec, (teneur en $\text{O}_2 < 5$ ppm, teneur en $\text{H}_2\text{O} < 1$ ppm).

320 milligrammes de naphthalène sont placés dans un ballon de 250 cc auquel on rajoute 30 milligrammes de lithium en petits morceaux de surface brillante (épluchés au scalpel juste avant utilisation), puis de l'ordre de 100 cc de THF. Le ballon est chauffé au reflux jusqu'à ce que la solution prenne une couleur vert très sombre et laissé au reflux quelques heures. Cette solution est ensuite versée en filtrant, pour éviter un excès de lithium solide, sur 180 milligrammes de nanotubes bruts (synthétisés à l'arc électrique). Le tout est laissé sous agitation à température ambiante pendant quatre heures. Alternativement, on peut suivre la diminution de la concentration en Naph^-Li^+ par spectroscopie UV visible. On filtre, cette solution sur membrane de type Millipore® (0.45 microns de porosité). Le solide est rincé plusieurs fois avec du THF (distillé sur un mélange lithium/naphthalène), jusqu'à l'obtention de THF reste incolore après passage à travers le filtre. On procède ensuite au séchage sous vide à température

ambiante. Le solide présente une bonne stabilité au stockage d'au moins plusieurs mois, sous atmosphère contrôlée.

Dans une autre expérience, on opère comme indiqué ci-dessus, mais on utilise 390 mg de naphthalène, 120 mg de sodium métallique, 220 mg de nanotubes bruts, puis on soumet à agitation pendant 15 h environ.

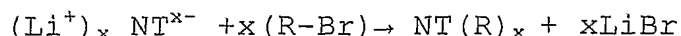
Préparation des solutions : Différents solvants organiques polaires (sulfolane, diméthylsulfoxyde, diméthylformamide, N-méthylpyrrolidinone,...) sont ajoutés aux nanotubes dopés. En quelques minutes à quelques heures, on obtient une solution plus ou moins sombre suivant la solubilité des nanotubes dans le solvant.

Régénération du caractère neutre des nanotubes : Afin que les nanotubes puissent être facilement manipulables à l'air libre pour les applications qui ne nécessitent pas de nanotubes électriquement chargés, on restaure leur état neutre soit en exposant la solution à l'air, soit, pour accélérer le processus, par addition d'eau ou de toluène.

Dans tous ces cas, les nanotubes se ré-agrègent et il suffit alors de filtrer la solution pour récupérer la fraction insoluble.

Exemple de solubilisation : 40mg de nanotubes dopés par du sodium sont soumis à agitation pendant environ 14h dans 16 cc de DMSO, sous atmosphère contrôlée à température ambiante. La solution obtenue est centrifugée à 4000 t/min, pendant 1h, puis décantée. On obtient une solution homogène de nanotubes, c'est-à-dire ne comprenant pas d'agrégats visibles au microscope optique (grossissement = 1000). On obtient une solubilité de 2 mg de nanotubes dopés au sodium par gramme de DMSO.

Exemple de fonctionnalisation : On fixe un groupement organique R sur un nanotube en procédant selon la réaction :



où NT désigne un nanotube, et x un nombre entier correspondant à la stoechiométrie.

REVENDICATIONS

1/Procédé de dissolution de nanotubes de carbone, caractérisé en ce qu'il comprend la réduction de nanotubes, ce qui conduit à des nanotubes chargés négativement avec des contre-ions positifs.

5 2/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que
les contre-ions sont des cations d'éléments alcalins.

3/ Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comprend l'addition, dans des conditions anaérobies, aux nanotubes, d'un sel de formule :

$$A^+B^-$$

dans laquelle :

A^+ représente un cation d'un ion alcalin, tel que le lithium ou le sodium, et

B⁻, un anion d'un composé polyaromatique,

de manière à charger électriquement les nanotubes.

4/ Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le composé aromatique est choisi parmi le naphthalène, la benzophénone, la fluorénone et l'antraquinone.

5/ Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20 4, caractérisé en ce que les solvants organiques polaires sont choisis parmi le sulfolane, le diméthylsulfoxyde, le diméthylformamide, la N-méthylpyrrolidone, ou le N-méthylformamide.

6/ Procédé selon l'une quelconque des revendications
25 précédentes, caractérisé en ce que les nanotubes contiennent
du bore en substitution de carbone.

7/ Procédé selon l'une quelconque des revendications précédente, caractérisé en ce que les nanotubes mis en œuvre sont monoparois.

30 8/ Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les nanotubes mis en œuvre sont multiparois.

9/ Procédé selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que les nanotubes mis en œuvre sont vides.

10/ Procédé selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que les nanotubes mis en œuvre renferment des molécules, par exemple, photosensibles ou des fullerènes, des sels tels que des halogénures d'alcalins, ou encore des éléments métalliques.

11/ Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape de purification des nanotubes.

12/ Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape de fonctionnalisation de la surface ou des extrémités des nanotubes.

13/ Application du procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes à la préparation de composites à propriétés améliorées ou de films minces orientés ou non de nanotubes de carbone, ou de films composites.

14/ Applications selon la revendication 13, comme renforts mécaniques, matériaux antistatiques, pour le blindage électromagnétique.

15/ Application selon la revendication 13, comme revêtements transparents et électriquement conducteurs.

FIGURE UNIQUE

